


RUBBER MODIFIED RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME**Publication number:** JP2002327027 (A)**Also published as:****Publication date:** 2002-11-15 WO02090404 (A1)**Inventor(s):** SATO AKIO; MIYATAKE NOBUO; MIZUTA TOSHIO; SUMIYA MITSUO; TAKAGI AKIRA**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08L51/04; C08F2/44; C08F265/04; C08F265/06; C08L101/00; C08L51/00; C08F2/44; C08F265/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08F265/06; C08F2/44; C08L51/04; C08L101/00**- European:** C08F265/04**Application number:** JP20010135053 20010502**Priority number(s):** JP20010135053 20010502**Abstract of JP 2002327027 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber modified resin and a thermoplastic resin composition which have excellent impact resistance. **SOLUTION:** The resin is obtained by polymerizing a vinyl monomer such as an aromatic vinyl monomer, vinyl cyanide monomer, halogenated vinyl monomer, (meth)acrylic acid monomer or (meth)acrylate monomer in the presence of an acrylic hollow rubber particle and by coagulating and enlarging the polymer particle during the polymerization. The resulted resin is formulated with a thermoplastic resin as an impact resistance modifier.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-327027

(P2002-327027A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト* (参考)
C 0 8 F 265/06		C 0 8 F 265/06	4 J 0 0 2
2/44		2/44	C 4 J 0 1 1
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 J 0 2 6
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-135053(P2001-135053)

(22) 出願日 平成13年5月2日 (2001. 5. 2)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 佐藤 彰雄

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

(72) 発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

(72) 発明者 水田 利雄

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム変性樹脂およびそれを含有する熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れたゴム変性樹脂および耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物を与える。

【解決手段】 アクリル系中空ゴム粒子の存在下に芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸単量体あるいは(メタ)アクリル酸エステル単量体などのビニル系単量体を重合させ、その重合中に重合体粒子を凝集肥大化させてゴム変性樹脂を得る。さらに得られたゴム変性樹脂を熱可塑性樹脂に耐衝撃性改質剤として配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系中空ゴム粒子の存在下にビニル系単量体を重合させ、該重合中に重合体粒子を凝集肥大化させて得られるゴム変性樹脂。

【請求項2】 アクリル系中空ゴム粒子40～98重量部（固形分）の存在下にビニル系単量体2～60重量部（合計100重量部）を重合させてなる請求項1記載のゴム変性樹脂。

【請求項3】 アクリル系中空ゴム粒子が、ラテックス状である請求項1、または2記載のゴム変性樹脂。

【請求項4】 ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載のゴム変性樹脂。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載のゴム変性樹脂0.1～150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、またはポリフェニレンエーテルである、請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム変性樹脂および耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ブタジエンゴムにメタクリル酸メチルやスチレンをグラフト重合したMBS樹脂は熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良させるために広く用いられている。しかしMBS樹脂は、ブタジエンゴムを使用しているために耐候性が悪いという欠点をもつ。このため、例えば特公昭51-28117号公報にはアクリル系ゴム、とくにアクリル酸ブチルゴムをゴム成分として利用することが提案されている。またそのような樹脂が実際に使用されている。しかし、アクリル酸ブチルゴムは耐候性の点では十分であるが、耐衝撃性改良効果が不十分という欠点をもつ。そこで、ガラス転移温度（Tg）のより低いゴム成分を併用することがいくつか提案されている。たとえば、特開平4-100812号公報には、アクリル酸ブチルゴムとよりTgの低いシリコンゴムとを複合させたゴムを用いることが提案されている。特開平8-100095号公報および特開2000-26552号公報には、アクリル酸ブチルと側鎖のアルキル成分が長く、よりTgの低い重合体を与えるアクリル系単量体を

併用して耐衝撃性改良効果の向上をはかることが提案されている。

【0003】また、低いTgのゴム成分を併用せずに、製造法を工夫することにより、耐衝撃性改良効果をはかる試みもなされている。たとえば、特開平5-25227号公報には、ゴム粒子に少量のビニル系単量体をグラフト重合し、その後、重合体粒子を凝集肥大させ、さらにビニル系単量体をグラフト重合することで耐衝撃性改良効果の向上をはかることが提案されている。

【0004】しかしながら、特開平4-100812号公報、特開平8-100095号公報および特開2000-26552号公報に記載の技術では、耐衝撃性が向上するが、新たな原料を使用することに伴う原料費の上昇に見合う特性の向上が見られない。

【0005】また、特開平5-25227号公報の技術は、該公報の実施例にも、従来のゴム粒子を肥大した、肥大化ゴムにビニル系単量体をグラフト重合したものよりも、衝撃強度が劣る結果が示されており、原料費の上昇などはないが、耐衝撃性改良効果の向上が見られない。これら課題を解決すべく、特開平10-310714にはゴムの耐衝撃性改良能力を高めるためにゴムを中空化して該ゴムにビニル系単量体をグラフトしたグラフト共重合体を用いることが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平10-310714の技術は従来の技術に比べて、確かに耐衝撃性改良効果-コストのバランスに優れたものであるが、更に耐衝撃性改良効果の向上が望まれており、耐衝撃性改良効果-コストバランスのより優れた技術の開発が課題であった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に対して鋭意検討を重ねた結果、アクリル系中空ゴム粒子の存在下にビニル系単量体を重合させ、該重合中に、重合体粒子を凝集肥大化させることにより、新規なゴム変性樹脂を製造しうること、および該ゴム変性樹脂を熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性が極めて良好な熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、アクリル系中空ゴム粒子の存在下にビニル系単量体を重合させ、該重合中に重合体粒子を凝集肥大化させて得られるゴム変性樹脂（請求項1）、アクリル系中空ゴム粒子40～98部（重量部を表す。以下同様）（固形分）の存在下にビニル系単量体2～60部（合計100部）を重合させてなる請求項1記載のゴム変性樹脂（請求項2）、アクリル系中空ゴム粒子が、ラテックス状である請求項1または2記載のゴム変性樹脂（請求項3）。ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、（メタ）アクリル酸および（メ

タ) アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載のゴム変性樹脂(請求項4)、請求項1、2、3または4記載のゴム変性樹脂0.1~150部と熱可塑性樹脂100部とからなる熱可塑性樹脂組成物(請求項5)および前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、またはポリフェニレンエーテルである、請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。(請求項6)に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のゴム変性樹脂は、アクリル系中空ゴム粒子の存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中に、重合体粒子を凝集肥大化させたものである。凝集肥大はグラフト重合の途中に一気に凝集肥大してもよく、またグラフト重合の進行とともに少しずつ凝集肥大してもよい。

【0010】本発明のゴム変性樹脂は、耐衝撃性改良剤として用いた場合、本発明のビニル系単量体を重合する途中に凝集肥大させずにえられたゴム変性樹脂よりも、耐衝撃性改良効果に優れるという特徴を有する。

【0011】本発明におけるアクリル系中空ゴムとは、ゴムを構成する単位中において(メタ)アクリル系単量体単位の割合が50%(重量%を表す。以下同様)以上、さらには60%以上であり、かつゴムのT_gが0℃以下のものである。また、中空ゴム粒子とは旧来のゴム粒子が粒子全体をゴム成分で形成されているのとは異なり、ゴム粒子の内部にゴム成分非充填部を有するものである。

【0012】中空ゴム粒子は乳化重合法で中空ゴムラテックスとして製造することが粒子径の制御や製造の容易性から好ましい。中空ゴム粒子を合成する乳化重合法はいくつかある。例えば、(a) W/O/W(O:親油性、W:親水性)エマルジョンを合成し、O層のモノマーを重合させる方法、(b) 膨潤性のコアを有するコア・シェル粒子をシェル層のT_g(ガラス転移温度)以上の温度で膨潤させて中空化する方法、(c) 溶解度パラメータの異なるポリマーの二段重合による方法、(d) 架橋性モノマーと親水性モノマーを含む重合性モノマーと油性物質を水中で微分散させてO/Wエマルジョンをつくり、モノマーを重合して油性物質を除去する方法、(e) 粒子中に共重合されているカルボン酸の酸、アルカリ条件下における粒子中での移動を利用する方法等が知られている(「合成ラテックスの応用」杉村孝明ら頁285)。

【0013】本発明のアクリル系中空ゴム粒子はいずれの方法で製造してもよく特に方法には制限がない。

【0014】前記中空ゴム粒子を合成する乳化重合において、先に予めシード重合体を合成し、その後このシード重合体の存在下に主要部のゴム成分を重合させて中空ゴム粒子を得ることができる。シード重合法を用いる場合、シード重合体としては、特に限定はなく、たとえばジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、オレフィン系ゴムなどのゴム、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体、アクリル酸エチル-スチレン共重合体などの半硬質重合体やスチレン-メチルメタクリレート共重合体などの硬質重合体などをあげることができる。これらの重合体は、分子量を小さくするためにn-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いて重合されたものが、中空化しやすい点で好ましい。

【0015】本発明に用いられるアクリル系中空ゴム粒子は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体およびその他の共重合可能な単量体などの単量体混合物をラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて前期製造方法にて重合することができる。

【0016】前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とはアクリル系中空ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数1~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数4~12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、得られる重合体のガラス転移温度の低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを40~100%(重量%を表す、以下同様)、さらには60~100%含むものが好ましく、また、残りの共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが好ましい。

【0017】前記分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体は、アクリル系中空ゴム粒子に架橋構造を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、後述するビニル系単量体とのグラフト活性点を提供するために使用される成分である。該多官能性単量体の具体例としては、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは架橋効率およびグラフト効率がよいという点からメタク

リル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリルが好ましい。

【0018】前記その他の共重合可能な単量体は、得られるアクリル系中空ゴムの屈折率などを調整するための単量体である。その具体例としては、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル単量体、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルビニルシランなどのケイ素含有ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0019】前記アクリル系中空ゴムラテックスを製造する場合の好ましい単量体の使用割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が66.5~99.8%、さらには85~99.7%、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体が0.2~10%、さらには0.3~5%およびその他の共重合可能な単量体が0~23.4%、さらには0~14.9%であり、これらの合計が100%となるように使用される。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の使用割合が少なすぎる場合には、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低下することとなり、多すぎる場合には、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、用いた効果が発揮できず、耐衝撃性が低くなる傾向が生じる。また、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の使用割合が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも耐衝撃性が低下する傾向がある。なお、その他の共重合可能な単量体は、屈折率や耐衝撃性の調整などのために使用される成分であるが、使用することによる効果をうるためには0.1%以上使用するのが好ましい。

【0020】前記アクリル系中空ゴムラテックスの乳化重合で使用されるラジカル重合開始剤や、要すれば使用される連鎖移動剤は通常ラジカル重合で用いられるものであれば特に限定されない。

【0021】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、 t -ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ- t -ブチルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-

ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

【0022】前記有機過酸化物または無機過酸化物を用いる場合、硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/エチレンジエアミン酢酸塩など混合物を還元剤として併用することができる。還元剤の併用は、重合温度を低くできることから特に好ましい。

【0023】これらのラジカル重合開始剤の使用量は、用いられる単量体混合物100部に対して、通常、0.005~10部、好ましくは0.01~5部であり、さらに好ましくは0.02~2部である。

【0024】ラジカル重合開始剤の量が多すぎても少ない場合、重合速度が低くなり、生産効率が悪くなる傾向にあり、また、あまりにも多い場合には、得られる重合体の分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向にある。

【0025】連鎖移動剤の具体例としては、 t -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 n -テトラデシルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0026】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用する場合の使用量は、耐衝撃性の発現の点から単量体混合物100部に対して0.001~5部であることが好ましい。また前記乳化重合を行う際に用いられる乳化剤は、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどを使用できる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】中空ゴム粒子の空隙はゴムラテックスをエポキシ樹脂で包埋した後、四酸化ルテニウムなどで染色してTEM観察で確認ができる。またマイクロトラックUPAなどによりゴムラテックスの粒子径を正確に求めた後、同じゴムラテックスの光散乱強度を測定することによって空隙率(ゴム粒子中の平均空隙体積/ゴム粒子の平均体積(%))を算出することができる。ラテックス状態での中空ゴムの空隙率は成型体の耐衝撃性改良効果の点から3~90%、好ましくは10~60%である。空隙率が小さすぎても、大きすぎても、いずれも耐衝撃性の改良効果が小さくなる傾向がある。

【0028】アクリル系中空ゴムラテックスとしては、通常、固形分(120℃、1時間の乾燥後測定)濃度10~50%のものが使用され、20~40%のものが後

述する肥大化操作で、粒子径が制御し易いという点から好ましい。

【0029】アクリル系中空ゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径10～200nm、さらには20～150nmであるのが、後述する肥大化操作によって肥大化させやすい点から好ましい。

【0030】前記アクリル系中空ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させ、その重合中に凝集肥大化させることにより、本発明のゴム変性樹脂がえられる。

【0031】前記ゴム変性樹脂は、アクリル系中空ゴム粒子にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子が凝集肥大化した粒子を含有した樹脂粒子からなり、該樹脂粒子の平均粒子径としては100nm以上、さらには120nm以上のものが好ましく、また1000nm以下、さらには800nm以下のものが好ましい。100nm未満のばあい、および1000nmをこえるばあいは、いずれも耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0032】前記凝集肥大化は、たとえばアクリル系中空ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合する工程の前または工程の途中で、ラテックスに硫酸ナトリウムなどの無機塩、塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸、特開昭50-25655公報、特開平8-12703号公報、特開平8-12704号公報などに記載された不飽和酸単量体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体などとの共重合によってえられる非架橋の酸基含有共重合体ラテックスなどを添加するなどの方法により行なうことができる。とくに、無機塩を用いることが凝集肥大化終了後に系のpHを調整する手間が省けることから好ましい。

【0033】前記無機塩、無機酸、有機酸を使用する場合、その使用量はアクリル系中空ゴムラテックス100部（固形分）に対して、0.1～5部、さらには0.2～4部、とくには0.3～3部であることが好ましい。使用量が少なすぎる場合、凝集肥大化しにくい傾向にあり、多すぎる場合には凝塊物の生成が起きやすくなるため、工業的な生産に適さなくなる傾向にある。

【0034】前記酸基含有共重合体ラテックスを使用する場合、その使用量は混合ラテックス100部（固形分）に対して、0.1～10部、さらには0.2～5部であることが好ましい。使用量が少なすぎる場合には実質的に凝集肥大が起きにくくなる傾向にあり、使用量が多すぎる場合には耐衝撃性が低下するなど好ましくない現象が生じやすくなる。

【0035】前記凝集肥大化するために、無機塩、無機酸、有機酸または酸基含有共重合体ラテックスを添加する時期は、前記ビニル系単量体を重合する工程中に凝集肥大化が起こればとくに限定されないが、重合前ないし重合に使用するビニル系単量体の90%が重合するま

で、さらには重合に使用するビニル系単量体の10%以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の70%が重合するまで、とくには重合に使用するビニル系単量体の10%以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の50%が重合するまでであることが、耐衝撃性の発現という点で好ましい。

【0036】凝集肥大化の処理温度は、30～90℃、さらには40～80℃が、凝集肥大化粒子の粒子径を制御しやすい点で好ましい。

【0037】前記アクリル系中空ゴム粒子の存在下に重合せしめられるビニル系単量体は、ゴム変性樹脂が熱可塑性樹脂と配合され成形された場合に熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にゴム変性樹脂を均一に分散させるために使用される成分である。

【0038】前記ビニル系単量体の具体例としては、経済的な面および効果の点から、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ジビニルベンゼンのような芳香族ビニル単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのようなシアン化ビニル単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンのようなハロゲン化ビニル系単量体、メタクリル酸単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3ブチレングリコールなどのメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシブチルなどのアクリル酸エステル単量体などが好ましくあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、多段階で1種、2種以上のビニル系単量体を重合してもよい。これらのなかでは、凝集肥大させやすさの点から、メタクリル酸エステル単量体および（または）アクリル酸エステル単量体を50～100%さらには70～100%含むものが好ましく、またのこりの成分は上述した芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル系単量体などが特に好ましい。

【0039】前記ビニル系単量体の使用量は、アクリル系中空ゴム粒子40～98部、さらには70～92部、とくに85～92部に対して、2～60部、さらには8～30部、とくに8～15部を合計量が100部になるように使用することが好ましい。前記ビニル系単量体の使用量が多すぎる場合には、ゴム含有量が少なくなりすぎて十分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向が生じ、少なすぎる場合には得られるゴム変性樹脂の粉体状態が悪くなり取り扱いが困難になる傾向がある。

【0040】前記ビニル系単量体の重合は、アクリル系中空ゴムラテックスの存在下に乳化重合法を用いて行うことが好ましく、該乳化重合に使用されるラジカル重合開始剤、要すれば用いられる連鎖移動剤、さらには要す

れば添加される乳化剤は、前記アクリル系中空ゴムラテックスの製造で使用されうるものでよく、使用量の制限も同じ制限が適用されうる。なお、ラジカル重合開始剤については、前述したものなかで、コハク酸パーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、過硫酸カリウムあるいは過硫酸アンモニウムは、アクリル系中空ゴム内部にビニル系単量体の重合体成分が入り込みにくく、耐衝撃性に有利なグラフト共重合体粒子を得ることができる点から好ましい前記乳化重合で得られたゴム変性樹脂は、ラテックスからポリマーを分離して使用してもよく、ラテックスのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0041】このようにしてえられたゴム変性樹脂（ポリマーを分離したものまたはラテックスのままのもの）は、熱可塑性樹脂用耐衝撃性改良剤として、各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性が改善された熱可塑性樹脂組成物がえられる。

【0042】前記熱可塑性樹脂の好ましい具体例としては、耐衝撃性が発現しやすい点から、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキサンジメタノール変性ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）、アクリル系ゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体（AAS樹脂）、エチレン-プロピレン共重合体ゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体（AES樹脂）、ポリフェニレンエーテルなどがあげられる。これら熱可塑性樹脂は耐衝撃性改良効果が著しい。これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合の具体例としては、ポリカーボネート5～95%とABS樹脂またはAAS樹脂またはAES樹脂5～95%とを合計量が100%になるように混合した樹脂、ポリカーボネート5～95%とポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレート5～95%とを合計量が100%になるように混合した樹脂があげられる。

【0043】熱可塑性樹脂100部に対する前記ゴム変性樹脂の添加量は0.1～150部であり、好ましくは

0.5～120部が物性バランスの点から好ましい。前記添加量が少なすぎるばあいには、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が充分向上せず、多すぎるばあいには、熱可塑性樹脂の剛性や表面硬度などの特性を維持することが難しくなる。

【0044】前記ラテックスからポリマーが分離されたゴム変性樹脂粉末と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0045】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、滴下防止剤などを配合することができる。たとえば、難燃剤の好ましい具体例としては、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物やフェニル基含有ポリオルガノシロキサン系共重合体などのシリコン系化合物などがあげられ、高分子加工助剤の好ましい具体例としては、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系（共）重合体があげられ、滴下防止剤の好ましい具体例としては、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂があげられる。これらの配合剤の好ましい使用量は、効果-コストのバランスの点から熱可塑性樹脂100部に対して、0.1～30部、さらには0.2～20部、とくには0.5～10部である。

【0046】前記熱可塑性樹脂が乳化重合で製造される場合には、該熱可塑性樹脂のラテックスとゴム変性樹脂のラテックスとをいずれもラテックスの状態でブレンドしたのち、共凝固させることにより熱可塑性樹脂組成物をうることも可能である。えられた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、たとえば、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0047】えられた成形品は従来のアクリル系耐衝撃改質剤を使用したものに比べて、耐衝撃性にすぐれたものになる。

【0048】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0049】なお、以下の実施例および比較例における評価は、つぎの方法にしたがって行った。

〔ラテックスの固形分濃度（加熱乾燥残分）および重合転化率〕反応後のラテックスのサンプルを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形分濃度（加熱乾燥残分）を求めて、 $(\text{固形量}/\text{仕込み単量体量}) \times 100 (\%)$ で算出した。

〔平均粒子径〕測定装置として、リード&ノースラップ

インストルメント (LEED&NORTHROP INSTRUMENTS) 社製のマイクロトラック UPA を用いて、光散乱法により体積平均粒子径 (nm) を測定した。

【アイゾット衝撃強度】ASTM D-256 に準じて、23℃または-30℃でノッチつき1/4インチバーを用いて測定した。

【0050】実施例1

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、純水200部、オレイン酸ナトリウム32部を一括して仕込んだ。

【0051】系を攪拌しながらチッ素気流下に60℃まで昇温させ、60℃到達後、アクリル酸ブチル (BA) 8部、スチレン (St) 2部、 α -メチルメチルカプタン (α -DM) 3部からなる混合物を一括添加して、そののちパラメンタンハイドロパーオキシド0.0104部を添加して60℃で1時間攪拌をつづけた。そののち、BA 7.2部、St 1.8部、 α -DM 2.7部、およびパラメンタンハイドロパーオキシド0.0936部をからなる混合物を3時間かけて滴下し、滴下後2時間攪拌をして重合を終了し、シード重合体ラテックス (S-1) をえた。重合転化率は95%であった。えられたラテックスは、固形分濃度28%、平均粒子径18nmであった。

【0052】攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、純水207.3部およびシード重合体ラテックス (S-1) 2部 (固形分)、3%過硫酸カリウム (KPS) 水溶液0.39部 (固形分) を一括して仕込んだ後、系を攪拌しながらチッ素気流下に50℃まで昇温した。ついで、BA 8.3部、メタクリル酸アリル (AMA) 0.415部、5%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液0.6部 (固形分)、水5.4部からなる混合物ホモジナイザーにより微分散した後5.5時間かけて滴下した。滴下終了後、3%KPS水溶液0.049部 (固形分) を加えさらに3時間攪拌し、アクリル系中空ゴムラテックスを得た。ゴム粒径およびゴムの空隙率を表1に示す。

【0053】次に系を45℃に下げた後、5%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液0.15部 (固形分)、2.5%炭酸ナトリウム水溶液0.125部 (固形分)、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.005部、ホルムアルデヒドスルホキシド酸ナトリウム0.2部を追加した。その後メタクリル酸メチル (MMA) 1.4部、BA 1部、クメンヒドロパーオキシド0.012部からなる混合

物を1時間かけて滴下した。但し、1.5部滴下したところで、凝集肥大化のため硫酸ナトリウム (SS) を1.1部添加した。滴下終了後1時間の後重合の後ゴム変性樹脂のラテックスを得た。

【0054】つぎに、えられたラテックスを純水で固形分が15%になるように希釈した後、30%塩化カルシウム水溶液 (固形分) 2部を加えて凝固させ、凝固スラリーを得た。得られた凝固スラリーを攪拌しながら液温度を50℃に上げて、パルミチン酸カリウムを固形分で1部添加する。更に液の温度を80℃に上げて熱処理を行った後冷却し、脱水して乾燥を行い、ゴム変性樹脂 (I) のそれぞれの粉末を得た。

【0055】重合度800の塩化ビニル樹脂100部にゴム変性樹脂 (I) 8.0部、オクチルスズメルカプタイド3.0部、ステアリンアルコール1.0部、ステアリン酸アミド0.5部、モンタン酸ジオールエステル0.5部、酸化チタン0.5部、高分子加工助剤 (鐘淵化学工業株式会社製：カネエースPA20) 1.0部とをブレンドし、50mm単軸押出機 (田辺プラスチック機械株式会社製：VS50-26型) で溶融混練しペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度195℃に設定した射出成形機 (東芝製：IS-170G) を用いて1/4インチアイゾット試験片を作製した。アイゾット試験結果を表1に示す。

【0056】比較例1～3

シード重合体ラテックス (S-2、3) の製造
実施例1において、 α -DMおよびオレイン酸ナトリウムの量を表1に示す量に従い使用するほかは、実施例1と同様にしてシード重合体ラテックス (S-2、3) を得た。平均粒子径の測定結果を表1に示す。

【0057】ゴム変性樹脂 (I') (II') (III')
実施例1において、凝集肥大のための硫酸ナトリウムを添加しないほかは実施例1と同様にしてシード重合体ラテックス (S-1、2) を用いて凝集肥大化しないゴム変性樹脂 (I') (II') を得た。

【0058】また、実施例1と同様にしてシード重合体ラテックス (S-3) を用いて凝集肥大化したゴム変性樹脂 (III') を得た。

【0059】さらに、ゴム変性樹脂 (I) の代わりにゴム変性樹脂 (I') ～ (III') を用いたほかは実施例1と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	シード重合体ラテックス				ゴム変性樹脂					アイゾット衝撃 強度：23℃ (KJ/m ²)
	種類	オレイン酸 ナトリウム	t-DM	粒径	種類	ゴム粒径	空隙率	硫酸 ナトリウム	最終粒径	
		(部)	(部)	(nm)		(nm)	(%)	(部)	(nm)	
実施例1	S-1	32	30	18	I	80	60	1.1	166	58
比較例1	S-1	32	30	18	I'	80	60	0	84	15
比較例2	S-2	4.3	30	40	II'	160	60	0	168	30
比較例3	S-3	32	0	18	III'	80	0	1.1	165	35

表1に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂を塩化ビニル樹脂の耐衝撃性改良剤として用いた場合に高い耐衝撃性改良効果が発現されることがわかる。

【0061】実施例2

ポリカーボネート樹脂（日本ジーイープラスチック株式会社製レキサン121）70部、ABS樹脂（三井化学株式会社製サンタックAT05）30部、実施例1でえられたゴム変性樹脂（I）を5部、フェノール系安定剤（ゼネカ製トパノールCA）0.3部、リン系安定剤（旭電化工業株式会社製アデカスタブPEP36）0.3部を配合し、40mm単軸押出機（田畑機械株式会社製HW-40-28）で熔融混練してペレットを得た。得られたペレットを110℃にて5時間以上乾燥後、シリンダー温度260℃に設定した射出成形機（株式会社ファナック製FAS100B）で1/4インチアイゾット試験片を作製して、アイゾット試験をした。結果を表4に示す。

【0062】比較例4

実施例2において、ゴム変性樹脂（I）を用いないほかは実施例2と同様にしてアイゾット試験をした。結果を

表2に示す。

【0063】

【表2】

	アイゾット衝撃強度 ：-30℃ (KJ/m ²)
実施例2	15
比較例2	8

表2の結果から、本発明のゴム変性樹脂はポリカーボネート/ABS混合樹脂も耐衝撃性の改良が可能ながわかる。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、アクリル系中空ゴム粒子の存在下にビニル系単量体を重合し、その重合中に重合体粒子を凝集肥大化させて得られるゴム変性樹脂は、熱可塑性樹脂用耐衝撃性改良剤に利用できる。また、該ゴム変性樹脂と熱可塑性樹脂との配合物からなる熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性にすぐれたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 角谷 光雄
兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内
(72)発明者 高木 彰
兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学
工業株式会社高砂工業所内

Fターム(参考) 4J002 AA00X BC03X BC06X BC08X
BD03X BD18X BG06X BN07X
BN12W BN13X BN15X CF00X
CG00X CH07X CL00X
4J011 PA69 PB07 PB08 PB40 PC02
4J026 AA45 AC35 AC36 BA04 BA09
BA27 BA31 DA04 GA01